

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-186114

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

C08F 8/42

C08F210/02

C08F220/04

C08L 23/08

C08L 23/26

C08L 33/02

H01L 23/29

H01L 23/31

H01L 31/04

(21)Application number : 11-204286

(71)Applicant : DU PONT MITSUI POLYCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1999

(72)Inventor : SAKAI YUJI
ICHINOSEKI CHIKARA

(30)Priority

Priority number : 10294354 Priority date : 16.10.1998 Priority country : JP

(54) SEALING COMPOUND FOR SOLAR CELL AND SOLAR CELL MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sealing compound for solar cells excellent in transparency and heat resistance, manifesting an excellent adhesion to protective materials such as glass, metal or the like without utilizing an organic peroxide or the like, and excellent as an alternative material by using a copolymer of ethylene and an unsaturated carboxylic acid or its ionomer.

SOLUTION: The sealing material for solar cell module comprises the copolymer of ethylene and an unsaturated carboxylic acid including ≥ 4 wt.% of the unsaturated carboxylic acid, having melting point $\geq 85^{\circ}$ C or its ionomer. This sealing material comprises the ionomer or a blend of the ionomer and the copolymer of ethylene and the unsaturated carboxylic acid, having preferable average degree of neutralization of 1-30%. The sealing material preferably has storage elastic modulus of ≥ 103 Pa at 150° C and total light transmittance of $\geq 90\%$. The preferable melt flow rate of the prescribed copolymer or its ionomer is 1-200 g/10 minnutes at 190° C under 2,160 g load.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-186114

(P2000-186114A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 8/42		C 0 8 F 8/42	
210/02		210/02	
220/04		220/04	
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	
23/26		23/26	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-204286	(71)出願人	000174862 三井・デュボンポリケミカル株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22)出願日	平成11年7月19日(1999.7.19)	(72)発明者	境 祐司 千葉県市原市有秋台東1-1
(31)優先権主張番号	特願平10-294354	(72)発明者	一関 主税 千葉県市原市有秋台西2-5
(32)優先日	平成10年10月16日(1998.10.16)	(74)代理人	100070493 弁理士 山口 和 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 太陽電池封止材料及び太陽電池モジュール

(57)【要約】

【課題】 過酸化物やシランカップリング剤を使用しなくても太陽電池モジュールの上部透明保護材、下部基板保護材及び太陽電池素子に対して優れた接着性を示し、かつ、透明性、耐熱性に優れた太陽電池素子封止材料を提供すること、及びそれによる太陽電池モジュール製造工程の改善。

【解決手段】 不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって、融点が85℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーである太陽電池モジュールにおける太陽電池素子封止材料、及びそれを用いた太陽電池モジュール。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって、融点が85℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーであることを特徴とする太陽電池モジュールにおける太陽電池素子封止材料。

【請求項2】 アイオノマー又はエチレン・不飽和カルボン酸共重合体とアイオノマーのブレンドからなり、平均中和度が1～30%の範囲にある請求項1記載の太陽電池素子封止材料。

【請求項3】 150℃における貯蔵弾性率が 10^3 Pa以上であって、全光線透過率が90%以上である請求項1又は2記載の太陽電池素子封止材料。

【請求項4】 請求項1～3記載の太陽電池素子封止材料を用いた太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池モジュールにおける太陽電池素子の封止材料及びそれを用いた太陽電池モジュールに関する。さらに詳しくは、太陽電池モジュールの形成が容易で、透明性、耐熱性、接着性等に優れた封止材料に関する。

【0002】

【従来の技術】クリーンなエネルギー源として注目されている太陽電池は、近年、一般住宅用に利用されるようになってきたが、未だ十分に普及するには至っていない。その理由として、太陽電池そのものの性能が充分優れているとはいえないためモジュールを大きくせざるを得ないこと、モジュール製造における生産性が低いこと、その結果高価につくことなどが挙げられる。

【0003】太陽電池モジュールは、一般にシリコン、ガリウム－砒素、銅－インジウム－セレンなどの太陽電池素子を上部透明保護材と下部基板保護材とで保護し、太陽電池素子と保護材とを封止材で固定し、パッケージ化したものである。このため太陽電池封止材料としては、透明性や上下の各保護材との接着性が良好であることが要求されている。

【0004】例えば現在、太陽電池モジュールにおける太陽電池素子の封止材料としては、柔軟性、透明性等の観点から、酢酸ビニル含量の高いエチレン・酢酸ビニル共重合体を使用されている。しかしながら、その耐熱性、接着性が不足しているところから、有機過酸化化物やシランカップリング剤などを併用する必要がある。この場合、これらの添加剤を配合したエチレン・酢酸ビニル共重合体のシートを作成し、得られたシートを用いて太陽電池素子を封止するという2段階の工程を採用する必要がある。このシートの製造段階では、有機過酸化化物が分解しないような低温度での成形が必要であるため、押出成形速度を大きくすることができず、また太陽電池素子の封止段階では、ラミネーターにおいて数分乃

至十数分かけて仮接着する工程と、オープン内において有機過酸化化物が分解する高温度で数十分ないし1時間かけて本接着する工程とからなる2段階の時間をかけての接着工程を経る必要があった。そのため太陽電池モジュールの製造には手間と時間がかかり、その製造コストを上昇させる要因の一つとなっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者は、このような有機過酸化化物の使用を必要とせず、したがって太陽電池モジュールの生産効率を顕著に改善することができ、しかも太陽電池用封止材料として優れた特性を有する代替材料につき検討を行った。その結果、後記する材料が、透明性、耐熱性が優れ、また有機過酸化化物等を使用しなくても、ガラスや金属などの保護材に対して優れた接着性を示し、代替材料として優れていることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって、融点が85℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーであることを特徴とする太陽電池素子封止材料である。本発明はまた、太陽電池素子封止材料として上記のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーを用いた太陽電池モジュールである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の封止材料は、太陽電池モジュールにおいて、太陽電池素子と上部透明保護材及び下部基板保護材とを封止して太陽電池モジュールを形成させるものである。

【0008】上記本発明の封止材料として用いられるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーは、不飽和カルボン酸含量が4重量%以上、好ましくは5～20重量%で、DSCによる融点が85℃以上、好ましくは90～110℃のものである。かかる共重合体又はそのアイオノマーは、エチレン・酢酸ビニル共重合体の場合のように、コモノマー含量の高いエチレン共重合体を使用しなくても優れた透明性を有しているという利点がある。

【0009】ここに不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などであり、とくにアクリル酸又はメタクリル酸が好ましい。上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体としては、柔軟性付与に効果的であるところから、ビニルエステルや（メタ）アクリル酸エステルなどが共重合されたものを使用してもよいが、一般的にはこれら共重合成分を含むものは融点が低くなるので、多量に含有するものは使用できない。

【0010】本発明におけるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーとしては、その金属種として、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシ

ウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの多価金属などを例示することができる。このようなアイオノマーを使用する利点は透明性、高温における貯蔵弾性率が高いことであり、その中和度としては、例えば80%以下程度のものを使用することが望ましいが、接着性等を勘案するとあまり中和度の高いものを使用するのは得策ではなく、例えば中和度が60%以下、とくに30%以下程度のものを使用するのが好ましい。

【0011】不飽和カルボン酸含量が4重量%より少ないような上記共重合体又はそのアイオノマーを使用した場合には透明性が優れたものが得られず、また接着性について不十分なものとなる。また不飽和カルボン酸含量が大きくなると、透明性に関してはより優れたものが得られるが、融点が低くなったり、吸湿性が増すなどの問題がでてくる。本発明においては融点が85℃以上のものと規定しているため、その含量には自ずから限度がある。

【0012】本発明においては、上記共重合体やアイオノマーとして、融点が85℃より低いものを使用した場合には耐熱性が充分でなく、太陽電池素子封止材料に用いた場合、太陽電池使用時における温度上昇により変形の恐れがあり、また太陽電池モジュールを加熱圧着法で製造するときに、これら封止材料が必要以上に流れ出してバリを生じる恐れがあるので好ましくない。

【0013】上記共重合体やアイオノマーにおいて、透明性、接着性及び耐熱性のバランスを考慮すると、不飽和カルボン酸含量が5~20重量%、好ましくは7~17重量%のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーであって、中和度が1~30%、好ましくは5~20%、融点が90~110℃、好ましくは92~105℃のものを使用するのがとくに好ましい。あるいは不飽和カルボン酸含量が5~20重量%、好ましくは7~17重量%、融点が90~110℃のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、不飽和カルボン酸含量が5~20重量%、好ましくは7~17重量%、融点が90~110℃のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体アイオノマーのブレンドであって、後者アイオノマーの金属成分と両者の不飽和カルボン酸成分を勘案した平均中和度が1~30%、好ましくは5~20%のものを使用するのがとくに好ましい。上記アイオノマーのみを使用する場合にも、不飽和カルボン酸含量が1重量%以上異なる2種以上のアイオノマーを併用するのが望ましく、また後者のように共重合体とアイオノマーをブレンドして用いる場合にも、不飽和カルボン酸含量が1重量%以上異なるものを使用するのが好ましい。後者の場合の例として、例えば融点が90~105℃のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体20~95重量部、好ましくは50~80重量部と、酸含量が該共重合体より1重量%以上少なく、融点が1℃以上高いアイオノマー80~5重量部、好ましくは50~20重量部のブレンドのようなも

のを例示することができる。

【0014】上記共重合体又はそのアイオノマーとしてはまた、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~500g/10分、とくに1~200g/10分のものを使用するのが好ましい。MFRが低いものを使用した場合には、若干低めの融点のものを使用しても上記のような封止材料の流れによるトラブルが生じ難いという利点はあるが、あまりMFRの低いものを使用すると加工性が悪くなる。一方、あまりMFRの高すぎるものを使用すると、モジュール作成時に端部からはみ出してラミネート内に付着する量が多くなり、それを取り除く作業に手間がかかり、生産効率が悪くなる。

【0015】本発明の封止材料には、必要に応じ、種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、太陽電池素子の受光側の封止材に配合する場合は、その透明性を損なうものは好ましくないが、太陽電池素子の受光側の反対面の封止材に配合する場合にはそのような制約を受けない。このような添加剤として具体的には、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、光拡散剤、難燃剤、変色防止剤、シランカップリング剤などを例示することができる。

【0016】本発明の封止材料を用い、太陽電池素子を上下の保護材で固定することにより太陽電池モジュールを製作することができる。このような太陽電池モジュールとしては、種々のタイプのものを例示することができる。例えば透明保護材/封止材/太陽電池素子/封止材/下部保護材のように太陽電池素子の両側から封止材で挟む構成のもの、下部基板保護材の内周面上に形成させた太陽電池素子上に封止材と上部透明保護材を形成させるような構成のもの、上部透明保護材の内周面上に形成させた太陽電池素子上に封止材と下部保護材を形成させるような構成のものなどを挙げることができる。

【0017】太陽電池素子としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、ガリウム-砒素、銅-インジウム-セレン、カドミウム-テルルなどのIII-V族やII-VI族化合物半導体系等の各種太陽電池素子を用いることができ、本発明の封止材料はこれらいずれの太陽電池素子の封止にも適用することができる。

【0018】太陽電池モジュールを構成する上部保護材としては、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂などを例示することができる。また下部保護材としては、金属や各種熱可塑性樹脂フィルムなどの単体もしくは多層のシートであり、例えば、錫、アルミ、ステンレススチールなどの金属、ガラス等の無機材料、ポリエステル、無機物蒸着ポリエステル、フッ素含有樹脂、ポリオレフィンなどの1層もしくは多層のシートを例示することができる。本発明の封止材料は、これらの上部又は下部保護材に対して良好な

接着性を示す。

【0019】太陽電池モジュールの製造に当たっては、本発明の封止材料のシートを予め作っておき、封止材料が溶融する温度で圧着するという従来同様の方法によって、すでに述べたような構成のモジュールを形成することができる。この場合、封止材料に有機過酸化物を含有していないので、封止材料のシート成形を高温で生産性よく行うことができるとともに、モジュールの形成においても2段階の接着工程を経る必要はなく、高温で短時間に完結することができる。さらに本発明の封止材料を押出コーティングすることによって太陽電池素子や上部保護材あるいは下部保護材と積層する方法を採用すれば、わざわざシート成形することなく一段階で太陽電池モジュールを製造することが可能である。かくして本発*

* 明の封止材料を使用すれば、モジュールの生産性を格段に改良することができる。

【0020】上記いずれの方法を採用するにしても封止材料の厚みは任意であり、例えば0.1～1mm程度の厚みとすることができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例に用いた原料及び物性の評価方法は以下の通りである。

【0022】1. 原料

使用したエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及びアイオノマーを表1に示す。

【表1】

略称	種類	モノマー量 (重量%)	中和度 (%)	イオン種	MFR (g/10分)
A-1	EMAA	MAA 15%			25.0
A-2	EAA	AA 5%			1.5
A-3	EMAA	MAA 8%			8.8
IO-1	EMAA-IO	MAA 15%	30	Na	2.8
IO-2	EMAA-IO	MAA 15%	23	Zn	5.0
IO-3	EMAA-IO	MAA 10%	50	Na	1.3
IO-4	EAA-IO	AA 12%	50	Na	1.1
IO-5	EMAA-IO	MAA 10%	68	Zn	1.3
	EVA	VA 33%			31.0

EMAA：エチレン・メタクリル酸共重合体

MAA：メタクリル酸

EAA：エチレン・アクリル酸共重合体

AA：アクリル酸

IO：アイオノマー

EVA：エチレン・酢酸ビニル共重合体

VA：酢酸ビニル

【0023】2. 物性評価方法

(1) 融点・凝固点

Du Pont Instruments社製DSC装置を用いてJIS K-7121の方法で測定した。

(2) 貯蔵弾性率(E')

貯蔵弾性率を下記の装置を用い、下記条件で測定した。

装置：レオロジー社製 DVE-V4 FT-レオスペクトラー

条件：引張モード、周波数10Hz、振幅2μm、正弦波、昇温速度3℃/分

測定温度120℃、140℃、150℃

シートサンプル厚み2mm

【0024】(3) 全光線透過率

スガ試験機製ヘイズメーターを用いて、JIS K71

05の方法で評価した。シートサンプル厚み：0.5

mm

30 【0025】(4) 接着性評価

(A) 対ガラス

太陽電池用の上部透明保護材である透明ガラス板とPETフィルムとの間に、0.5mm厚みの上記シートサンプルを挟んで真空ラミネーター内に仕込み、160℃に温調したホットプレート上に載せて15分間加熱し、ガラス板/シートサンプル/PETフィルムの積層体を作成した。この積層体について、ガラスとシートサンプル間を手で剥がしてその剥がれ具合を観察し、下記2段階で評価した。

40 ○：接着性良好 ×：接着性不良

【0026】(B) 対アルミ板

アルミ板とPETフィルムとの間に0.5mm厚みの上記シートサンプルを挟んで真空ラミネーター内に仕込み、160℃に温調したホットプレート上に載せて15分間加熱し、アルミ板/シートサンプル/PETフィルムの積層体を作成した。この積層体について、アルミ板とシートサンプル間の接着強度をオートグラフを用いて180度剥離にて測定した。

【0027】実施例1～5

表1に記載のエチレン・アクリル酸共重合体(EA

A)、エチレン・メタクリル酸共重合体(EMAA)及びエチレン・メタクリル酸共重合体アイオノマー(EMAA-IO)を、下記の成形機及び成形条件により、幅350mm、厚さ0.5mmのシートに押出した。

成形機：40mm単軸押出機

スクリー：深溝フルフライトタイプ、L/D=26

ダイス：400mm幅コートハンガーダイ

成形温度：180℃(ダイス設定温度)

【0028】得られた押出シートの融点、凝固点、全光*

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
原料樹脂	A-1	A-2	A-3	IO-1	IO-2	EVA
融点(℃)	92	103	103	93	92	60
凝固点(℃)	61	87	87	60	67	39
全光線透過率 (%)	93	93	92	94	94	95
接 着 性	対ガラス ○	対アルミ ○	対アルミ ○	対アルミ ○	対アルミ ○	対アルミ ×
	34.7	16.7	7.8	11.4	7.9	1.5

○：接着性良好

×：接着性不良

【0030】表2に示すように、太陽電池に要求される透明性を満足するような、酢酸ビニルを多量に含有する比較例1のエチレン・酢酸ビニル共重合体は、非架橋の状態では融点、凝固点が低く、耐熱性が著しく劣っている。これに対し本発明の対象とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体及びそのアイオノマーは、非架橋においても耐熱性、透明性が優れ、また太陽電池の保護材に使用されるような各部材との接着性が良好であった。

【0031】実施例6～12

表1に示すエチレン・メタクリル酸共重合体(A-1)及びアイオノマー[IO-3(融点96℃)及びIO-※

*線透過率及び接着性を測定した。結果を表2に示す。

【0029】比較例1

上記実施例において、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体またはアイオノマーの代わりに表1記載のエチレン・酢酸ビニル共重合体を用い、上記実施例と同様にして押出シートを作成し、同様の評価を行った。結果を表2に併記する。

【表2】

※4(融点100℃)]を表3で示す配合比で配合し、下記の成形機及び成形条件により混練した後、プレス成形(成形温度160℃)により、厚さ0.5mm及び2mmのシートを作成した。これらのシートを用いて物性評価を行った。結果を表3に示す。

成形機：40mm単軸押出機

スクリー：深溝フルフライトタイプ、L/D=26

成形温度：180℃(ダイス設定温度)

【0032】

【表3】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
原料 樹脂 (重量 %)	A-1	80	60	80	60	80	60	100
	I0-3	20	40					
	I0-4			20	40			
	I0-5					20	40	
貯蔵 弾性 率 (Pa)	120°C	3.0× 10 ⁵	4.2× 10 ⁵	3.4× 10 ⁵	5.2× 10 ⁵	2.9× 10 ⁵	4.8× 10 ⁵	9.3× 10 ⁴
	140°C	6.4× 10 ⁴	2.0× 10 ⁵	5.7× 10 ⁴	1.7× 10 ⁵	9.3× 10 ⁴	2.8× 10 ⁵	5.8× 10 ⁴
	150°C	1.8× 10 ⁴	1.0× 10 ⁵	1.8× 10 ⁴	5.5× 10 ⁴	3.0× 10 ⁴	2.1× 10 ⁵	測定 不可
全光線透過率 (%)		93	93	95	95	93	93	95
接 着 性	対ガラス	○	○	○	○	○	○	○
	対アルミ (N/10mm)	18.8	11.7	20.2	13.1	20.8	14.5	34.7

【0033】表3に示すように、エチレン・メタクリル酸共重合体は透明性、接着性が優れているが、耐熱性が若干不足気味である（実施例12）。これに高融点のアイオノマーを適量配合することにより、接着性を犠牲にすることなく耐熱性を改良することができる（実施例6～11）。

【0034】

【発明の効果】本発明の封止材料は、上部保護材として30のガラス、下部基板保護材としての金属、太陽電池素子などに対して、過酸化物やシランカップリング剤を使用しなくても優れた接着性を示し、また透明性、耐熱性においても優れている。とくに適切なアイオノマーを使用*

*することにより、例えば、150℃における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上、好ましくは $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上で、光線透過率が90%以上、好ましくは91%以上の封止材料を容易に得ることができる。したがって本発明によれば、太陽電池モジュールの使用時に温度上昇しても、封止材料が流動したり変形したりするトラブルを回避することが可能であり、太陽電池の外観を損なうことも無い。また上記のような添加剤の使用が省略できるので、太陽電池モジュール製造工程における生産性を著しく高めることが可能であり、太陽電池モジュールの製造コストを大幅に低減させることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト' (参考)

C O 8 L 33/02

C O 8 L 33/02

H O 1 L 23/29

H O 1 L 23/30

F

23/31

31/04

F

31/04